

Численное исследование минимумов термодинамического потенциала сегнетоэлектрика титаната бария

Дмитрий С. Сайко,	¹	dmsajko@mail.ru
Борис М. Даринский,	²	darinskii@mail.ru
Ирина В. Являнская,	³	zdkzycrfz@mail.ru
Александр В. Буданов	⁴	budanova9@gmail.com

¹ кафедра высшей математики, Воронеж. гос. ун-т инж. техн., пр-т Революции, 19, г. Воронеж, Россия

² кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронеж. гос. ун-т, Университетская пл., 1, г. Воронеж, Россия

³ кафедра информационных технологий моделирования и управления, Воронеж. гос. ун-т инж. техн., пр-т Революции, 19, г. Воронеж, Россия

⁴ кафедра физики, теплотехники и теплоэнергетики, Воронеж. гос. ун-т инж. техн., пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия

Реферат. Макроскопическая поляризация является наиболее важным понятием при любом феноменологическом описании диэлектрических сред. Наличие спонтанной макроскопической поляризации является определяющим свойством сегнетоэлектрического материала, которое занимает центральное место во всей физике сегнетоэлектриков. Опираясь исключительно на соображения симметрии, теория Ландау может обеспечить надёжное описание равновесного поведения системы вблизи фазового перехода. Этот феноменологический подход позволяет дать соотношения между измеряемыми величинами с использованием минимального набора входных параметров, которые могут быть определены путём сравнения с физическим экспериментом или расчётным путём из первых принципов. В настоящее время существует проблема представления потенциала Ландау-Девоншира для различных материалов. Свойства термодинамического потенциала Ландау-Девоншира (ТП) для сегнетоэлектрических материалов в данной статье исследуются на примере титаната бария. Применяется ранее сформулированный топологический метод исследования нелинейных свойств сегнетоэлектриков. Для интерпретации особенностей ТП используются представления о клеточных комплексах. Новое представление ТП в виде полинома 8 порядка сравнивается с ранее использовавшимся представлением в виде полинома 6 порядка. Для потенциала 8 порядка структура метастабильных состояний для титаната бария представлена в окрестности точки фазового перехода при $T = 5^\circ\text{C}$. Предложен новый метод для качественного описания метастабильной структуры состояний ТП системы. На основе метода указаны области значений температуры, где предсказания метастабильных состояний для потенциалов 6 и 8 порядков различны.

Ключевые слова: сегнетоэлектричество, сегнетоэлектрики, фазовый переход, термодинамический потенциал, титанат бария

Numerical study of the minimum of the thermodynamic potential of a ferroelectric barium titanate

Dmitry S. Saiko,	¹	dmsajko@mail.ru
Boris M. Darinskii,	²	darinskii@mail.ru
Irina V. Yavlyanskaya	³	zdkzycrfz@mail.ru
Aleksandr V. Budanov	⁴	budanova9@gmail.com

¹ department of the higher mathematics, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19, Voronezh, Russia

² department of materials science and industry of nanosystems, Voronezh state university, Universitetskaya square, 1 Voronezh, Russia

³ department of information technologies of modeling and control, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19, Voronezh, Russia

⁴ heat engineering and power system department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394066, Russia

Summary. The macroscopic polarization is the most essential concept in any phenomenological description of dielectric media. The presence of a spontaneous macroscopic polarization is the defining property of a ferroelectric material that is central to whole physics of ferroelectrics. Based solely on symmetry considerations, Landau theory can provide a reliable description of a system equilibrium behavior near a phase transition. This phenomenological approach allows giving relations between measurable quantities using a minimal set of input parameters that can be determined by comparison with physical experiment or numerical first-principles calculation. Now, the problem of true presentation of Landau-Devonshire potential for different materials is outstanding. The properties of Landau-Devonshire thermodynamic potential (TP) for ferroelectric materials in this article is investigated on the example of barium titanate. The previously approved topological method of research of nonlinear properties of ferroelectrics is applied. The cellular complexes approach use for interpretation of TP extremes. The new representation of the 8-order polynomial TP compared with previously used 6-order representation. For the 8 order potential the structure of metastable states for barium titanate is presented in the vicinity of first-order phase transition point at $T = 5^\circ\text{C}$. New method proposed for the qualitative description of the metastable states structure that TP generates. Based on the method the temperature regions are pointed where the 6 and 8 order potentials predicting for the metastable states are qualitatively different

Keywords: ferroelectricity, ferroelectrics, phase change, thermodynamic potential, barium titanate

Для цитирования

Сайко Д. С., Даринский Б. М., Являнская И. В., Буданов А. В. Численное исследование минимумов термодинамического потенциала сегнетоэлектрика титаната бария // Вестник ВГУИТ. 2016. № 2. С 125–130. doi:10.20914/2310-1202-2016-2-125-130

For citation

Saiko D. S., Darinskii B. M., Yavlyanskaya I. V., Budanov A. V. Numerical study of the minimum of the thermodynamic potential of a ferroelectric barium titanate. *Vestnik VSUET* [Proceedings of VSUET]. 2016. no 2 pp. 125–130 (in Russ.). doi:10.20914/2310-1202-2016-2-125-130

Введение

В последние годы развитие теории и приложений сегнетоэлектрических материалов идёт быстрыми темпами. В теории сегнетоэлектричества обозначалось существенное расширение возможностей применения классической теории Ландау для описания свойств низко- и наноразмерных объектов, кристаллов с неоднородным распределением поляризации, связанным с доменной структурой и поверхностной релаксацией, неоднородным распределением примесей и дефектов. Увеличился поток работ, связанных с расчётами из первых принципов, позволяющих вплотную подойти к выяснению природы сегнетоэлектрических явлений. С другой стороны, в связи с появлением и развитием новых методов сильно расширились возможности экспериментального исследования физических свойств, доменной и кристаллической структуры объёмных и наноструктурированных сегнетоэлектриков, мультиферроиков. Несомненно, прорывным направлением стало получение, исследование и применение сегнетоэлектриков в виде тонких плёнок, сверхрешёток и композитов [1].

$$G(P) = \frac{1}{2} \alpha_{ij} P_i P_j + \frac{1}{4} (\gamma_{ijkl} + 2c_{mnor} Q_{mnij} Q_{orkl}) P_i P_j P_k P_l + \frac{1}{6} \omega_{ijklmn} P_i P_j P_k P_l P_m P_n \quad (1)$$

$$G = \alpha_1 (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + F_4 + \alpha_{111} (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + \alpha_{112} (P_1^2 (P_2^4 + P_3^4) + P_2^2 (P_1^4 + P_3^4) + P_3^2 (P_1^4 + P_2^4)) + \alpha_{123} P_1^2 P_2^2 P_3^2 \quad (2)$$

$$F_4 = \frac{1}{2} (\alpha_{12} - 4c_{12} Q_{12} Q_{11} - 4c_{11} Q_{12} Q_{11} - 2c_{12} Q_{11}^2 - 6c_{12} Q_{12}^2 - 2c_{11} Q_{12}^2 - 16c_{44} Q_{44}^2) (P_2^2 P_1^2 + P_3^2 P_1^2 + P_3^2 P_2^2) + \frac{1}{4} (\alpha_{11} - 8c_{12} Q_{12} Q_{11} - 2c_{11} Q_{11}^2 - 4c_{12} Q_{12}^2 - 4c_{11} Q_{12}^2) (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \quad (3)$$

где $P(P_1, P_2, P_3)$ – вектор спонтанной поляризации, c_{ijkl} , Q_{ijkl} – компоненты тензора упругих модулей и электрострикционных коэффициентов соответственно, применены стандартные упрощения записи суммирования по Ландау.

$$F_8 = \alpha_{1111} (P_1^8 + P_2^8 + P_3^8) + \alpha_{1112} (P_1^6 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^6 (P_1^2 + P_3^2) + P_3^6 (P_2^2 + P_1^2)) + \alpha_{1122} (P_1^4 P_2^4 + P_1^4 P_3^4 + P_3^4 P_2^4) + \alpha_{1123} P_1^2 P_2^2 P_3^2 (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) \quad (5)$$

В таблице 1 приведены два набора коэффициентов для (1) и (2). Упругие и электрострикционные коэффициенты приведены отдельно в таблице 2. В таблицах, взятых из [1, 2, 4] выбраны усреднённые значения.

Известно [5], что при понижении температуры в кристаллах титаната бария происходит ряд последовательных сегнетоэлектрических фазовых переходов: при 393 °К они переходят из кубической (параэлектрической) фазы

При этом постоянно возрастает роль новых теоретических подходов в исследовании свойств и структуры сегнетоэлектрических материалов.

Материалы и методы исследования

В работе [2] был предложен топологический метод исследования закономерностей при фазовых переходах в сегнетоэлектрических кристаллах и нелинейных явлениях, основанный на представлениях о клеточных комплексах системы особых точек термодинамического потенциала. Построена полная совокупность клеточных комплексов для титаната бария. Для BaTiO₃ было использовано разложение потенциала Ландау–Девоншира до шестого порядка, предложенное в работе [3]. Исследованы фазовые переходы, индуцированные внешним электрическим полем. Однако, быстрое развитие экспериментальной базы и активные теоретические исследования в этом направлении привели к существенному уточнению параметров потенциала. В работе [4] предложены исправленные разложения потенциала Ландау–Девоншира до шестого порядка и альтернативные разложения до восьмого порядка:

При отсутствии напряжений формула (3) существенно упрощается:

$$F_4 = \frac{1}{2} \alpha_{12} (P_1^2 P_2^2 + P_1^2 P_3^2 + P_2^2 P_3^2) + \frac{1}{4} \alpha_{11} (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \quad (4)$$

Для случая потенциала восьмого порядка к свободной энергии (2) прибавится слагаемое:

с пространственной группой Pm3m в тетрагональную полярную (сегнетоэлектрическую) с пространственной группой P4mm, затем при 278 °К следует переход в орторомбическую полярную с пространственной группой Amm2 и, наконец, при 183 °К – в ромбоэдрическую полярную с пространственной группой R3m. Все три перехода – первого рода, и при изменении температуры диэлектрическая проницаемость меняется скачками.

Коэффициенты разложения термодинамического потенциала Ландау–Девоншира для BaTiO₃ (в единицах СИ, T в К)

Table 1

The expansion coefficients of thermodynamics potential the Landau–Devonshire for BaTiO₃ (in SI, T, K)

Коэффициенты Coefficients	Шестой порядок Sixth order	Восьмой порядок Eighth order
α_1 (10^5 Кл ⁻² м ² Н)	3.34 (T – 381)	4.124 (T – 388)
α_{11} (10^6 Кл ⁻⁴ м ⁶ Н)	4.69 (T – 393) – 202	– 209.7
α_{12} (10^8 Кл ⁻⁴ м ⁶ Н)	3.23	7.974
α_{111} (10^7 Кл ⁻⁶ м ¹⁰ Н)	– 5.52 (T – 120) + 276	129.4
α_{112} (10^9 Кл ⁻⁶ м ¹⁰ Н)	4.47	– 1.950
α_{123} (10^9 Кл ⁻⁶ м ¹⁰ Н)	4.919	– 2.5009
α_{1111} (10^{10} Кл ⁻⁸ м ¹⁴ Н)	0.0	3.863
α_{1112} (10^{10} Кл ⁻⁸ м ¹⁴ Н)	0.0	2.529
α_{1122} (10^{10} Кл ⁻⁸ м ¹⁴ Н)	0.0	1.637
α_{1123} (10^{10} Кл ⁻⁸ м ¹⁴ Н)	0.0	1.367

Таблица 2

Упругие электрострикционные коэффициенты для BaTiO₃

Table 2

Electrostriction elastic coefficients for BaTiO₃

Коэффициенты Coefficients	Значение Value
c_{11} (10^{11} Нм ⁻²)	1.78
c_{12} (10^{11} Нм ⁻²)	0.964
c_{44} (10^{11} Нм ⁻²)	1.22
Q_{11} (Кл ² м ⁴)	0.10
Q_{12} (Кл ² м ⁴)	–0.04
Q_{22} (Кл ² м ⁴)	0.045

Для потенциала 6 порядка ранее [2] температуры этих переходов получались с удовлетворительной точностью (в пределах 2 градусов).

На первом этапе нашего исследования рассмотрен потенциал восьмого порядка для свободного образца. На следующем рисунке приведён пример пространственного расположения экстремумов потенциала в пространстве вектора поляризации. Для указанной на рисунке температуры перечислены все положения равновесия в первом октанте. Справа указаны значения потенциала ($G \cdot 10^8$ Дж) в порядке возрастания.

При данной температуре кристалл находится в орторомбической фазе с пространственной группой Amm2. Соответственно, минимумы потенциала расположены в координатных плоскостях, направление на них составляет угол 45° с осями координат.

T = 260

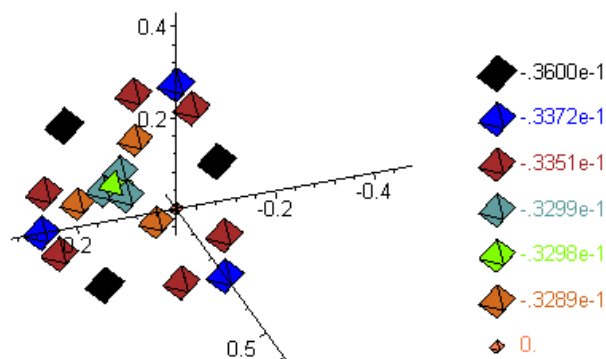


Рисунок 1. Положение экстремумов термодинамического потенциала. Справа указаны значения потенциала, умноженные на 10⁻⁸

Figure 1. Positions of extrema of thermodynamic potential. On the right side the potential data multiplied on 10⁻⁸

Введём следующие обозначения для направлений на точки минимумов: 000 = O, 100 = A, 110 = B, 111 = C, хху = D, ху0 = E, хуz = F. Последние типы положения экстремумов

отвечают пониженной симметрии, в том смысле, что, например, точка D две ненулевых координаты, равных друг другу и третьей, отличную от них.

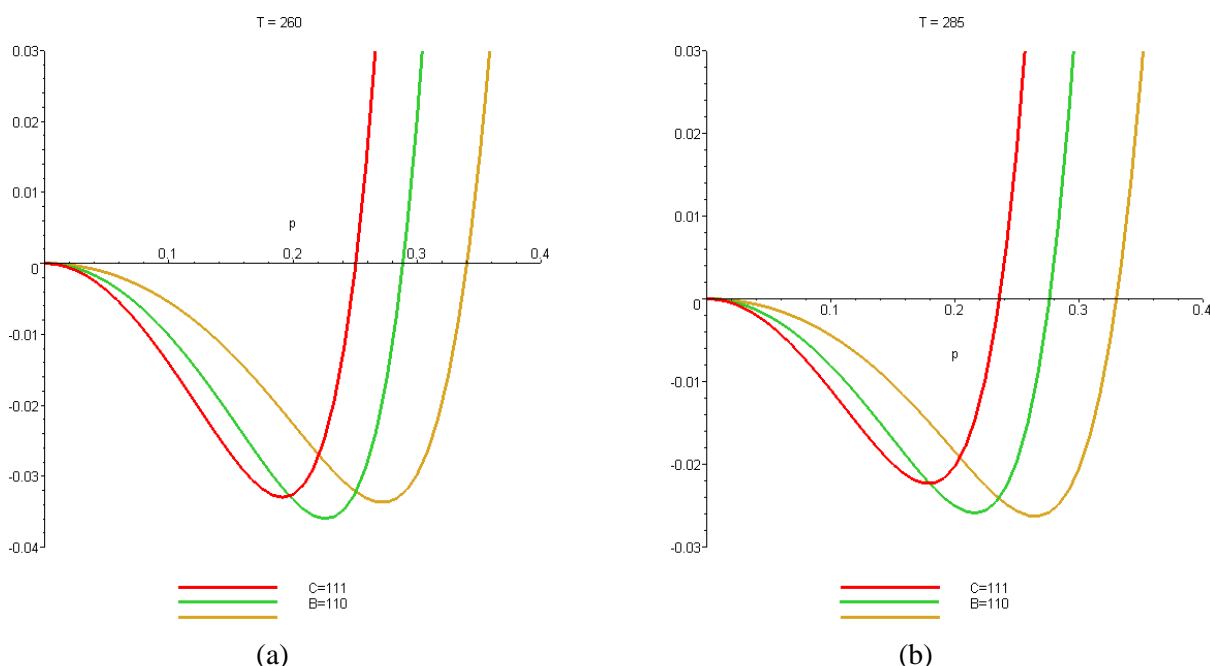


Рисунок 2. Рельефы термодинамического потенциала вдоль симметричных направлений при различных температурах
 Figure 2. Thermodynamic potential reliefs along the symmetry directions at different temperatures presented

Показанная на рисунке 1 структура минимумов отвечает «слову» "BAEDCFO", где последовательность букв отвечает возрастанию энергии экстремума. Отметим, что экстремум может быть любого типа. На рисунке 2 показаны кривые потенциала для направлений A, B, C. Хорошо

видно, что при повышении температуры от 260 до 285°K минимум рельефа переходит от направления B (орторомбическая фаза) к направлению A (тетрагональная фаза). Результаты вычислений приведены в таблице 3.

Сравнение структуры потенциального рельефа для различных аппроксимаций термодинамического потенциала

Таблица 3

Table 3

Potential relief comparison for the different approximations of thermodynamic potential

Температура, К Temperature, K	8 порядок разложения 8 order polynomial	6 порядок разложения 6 order polynomial
250	BCFAEDO	BCFAEDDBDBO
260	BAEDCFO	BDCAEDDDDBO
270	BAECO	BAECBBO
280	BAECO	BAECBBO
280	BAECO	BAECBBO
281	BAECO	BAECBBO
282	ABECO	BAECBBO
283	ABECO	ABECBBO
290	ABECO	ABECBBO
300	ABECO	ABEBBBO
310	ABCO	ABCO
320	ABCO	ABCO
330	ABCO	ABCO
340	ABCO	ABCO
350	ABCO	ABCO

Из таблицы 3 видно, что фазовый переход происходит между 281 и 282°K для потенциала 8 порядка, и это немного лучше согласуется с экспериментальными данными. Следует учесть, что расчёты в таблице 3 не учитывали деформации, возникающие при переполяризации сегнетоэлектрика. Заметим, что точность определения перехода из-за явления сегнетоэлектрического гистерезиса составляет несколько градусов. Из таблицы следует, что потенциал восьмого порядка резко снижает число возможных метастабильных состояний в области использования сегнетоэлектрических кристаллов титаната бария. Для нижних состояний потенциалы демонстрируют вполне ожидаемое

соответствие. Различие возникает в области 260 °K, где потенциал 8 порядка предсказывает, что в достаточно сильных полях возможен переход кристалла из орторомбической в тетрагональную фазу. Оценки необходимой напряжённости поля и параметров перехода авторы сделают позднее.

Предложенная нотация положений особых точек термодинамического потенциала даёт большую информацию о характере изменения структуры сегнетоэлектрика при изменении температуры и даёт возможность оценивать возможность возникновения метастабильных состояний вместе с приложением внешнего электрического поля.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Рабе К. М., Ан Ч. Г., Трискон Ж.-М. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2011. 440 с.
- 2 Darinskiy B. M., Sajko D. S. Topological method of research of nonlinear properties of ferroelectrics. 2010. V. 397. № 1. P. 22–31.
- 3 Широков В. Б., Юзюк Ю. И., Dkhil B., Леманов В. В. Феноменологическое описание фазовых переходов в тонких пленках BaTiO₃ // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 5. С. 889–896.
- 4 Haun M. J., Zhuang Z. Q., Furman E., Jang S. J. et al. Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system, part III: Curie constant and sixth-order polarization interaction dielectric stiffness coefficients // Ferroelectrics. 2013. V. 99. № 1. P. 45–54.
- 5 Веневцев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Дмитрий С. Сайко профессор, кафедра высшей математики, Воронеж. гос. ун-т инж. техн., пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, dmsajko@mail.ru
Борис М. Даринский профессор, кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронеж. гос. ун-т, Университетская пл., 1, г. Воронеж, 394018, Россия, darinskii@mail.ru
Ирина В. Являнская студентка магистратуры, кафедра информационных технологий моделирования и управления, Воронеж. гос. ун-т инж. техн., пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, zdkzycrfz@mail.ru
Александр В. Буданов доцент, кафедра физики, теплотехники и теплоэнергетики, Воронеж. гос. ун-т инж. техн., пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, budanova9@mail.ru

REFERENCES

- 1 Rabe K.M., An Ch.G., Triskon Zh-M. Fizika segnetoelektrikov: sovremenniy vzglyad [Physics of ferroelectrics: a modern view] Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy, 2011. 440 p. (in Russian)
- 2 Darinskiy B. M., Sajko D. S. Topological method of research of nonlinear properties of ferroelectrics, 2010, vol. 397, no. 1, pp. 22–31.
- 3 Shirokov V. B., Yuzyuk Yu. I., Dkhil B., Lemanov V. V. Phenomenological description of phase transitions in BaTiO₃ thin films. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the solid state] 2008, vol. 50, no. 5. pp. 889–896. (in Russian)
- 4 Haun M. J., Zhuang Z. Q., Furman E., Jang S. J. et al. Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system, part III: Curie constant and sixth-order polarization interaction dielectric stiffness coefficients. *Ferroelectrics*, 2013, vol. 99, no. 1, pp.45–54. (in Russian)
- 5 Venevtsev Yu. N., Politova E. D., Ivanov S. A. Segneto- i antisegetoelektriki semeistva titanata bariya [Ferroelectric- and antisegetoelectric of the family of barium titanate]. Moscow, Khimiya, 1985. (in Russian)

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Dmitrii S. Saiko professor, department of the higher mathematics, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia, dmsajko@mail.ru
Boris M. Darinskii professor, department of materials science and industry of nanosystems, Voronezh state university, Universitetskaya square, 1 Voronezh, 394018, Russia, darinskii@mail.ru
Irina V. Yavlyanskaya student of a magistracy, department of information technologies of modeling and control, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia, zdkzycrfz@mail.ru
Aleksandr V. Budanov associate Professor, department of physic, heat engineering and power engineering, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia, budanova9@mail.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Дмитрий С. Сайко предложил методы вычислений, разработал программы, сформулировал текущие задачи и результаты, написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несет ответственность за плагиат

Борис М. Даринский предложил основную идею работы, обзор литературных источников, участвовал в обсуждении результатов

Ирина В. Являнская выполняла расчеты, участвовала в обсуждении результатов, оформлении статьи

Александр В. Буданов консультация в ходе исследования

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 18.03.2016

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 12.04.2016

CONTRIBUTION

Dmitrii S. Saiko proposed the calculation method, developed a program, formulated the current tasks and results, wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Boris M. Darinskii proposed the general idea of the article, review of the literature on an investigated problem, take a part in results discussion

Irina V. Yavlyanskaya performed computations, take a part in results discussion, preparing a paper

Aleksandr V. Budanov consultation during the study

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 3.18.2016

ACCEPTED 4.12.2016